

УДК 546.65-31:548.75

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С КОМПОНЕНТАМИ ВОЗДУХА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В.А.Кочедыков, И.Д.Закирьянова, Л.А.Акашев*

620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22

Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН

*Институт химии твердого тела УрО РАН

V.Kochedykov @ ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 01 июня 2006 г.

Методом ИК-спектроскопии поглощения исследованы оксиды редкоземельных металлов. Показано, что оксиды цериевой подгруппы в своем составе имеют примеси гидроксидов и карбонатов с небольшим содержанием кристаллизационной воды, в то время как диоксид церия и оксиды иттриевой подгруппы их не содержат.

Кочедыков Виктор Анатольевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории расплавленных электролитов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: оптические методы исследования расплавленных электролитов, рефрактометрия, ИК-спектроскопия.

Количество опубликованных работ – более 60 в российских и зарубежных изданиях.

Закирьянова Ирина Дмитриевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории расплавленных электролитов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: физические методы исследования расплавленных электролитов, колебательная спектроскопия.

Количество опубликованных работ – более 40 в российских и зарубежных изданиях.

Акашев Лев Александрович - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии дисперсных систем института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: оптические свойства массивных и порошкообразных РЗМ, их сплавов и кинетика термического окисления.

Количество опубликованных работ – более 50 в российских и зарубежных изданиях.

В последние годы оксиды редкоземельных элементов находят все большее применение в производстве стекла, керамики и полировального инструмента, в современной радиоэлектронике и вычислительной технике, при производстве твердотельных лазеров и т.д.

Оксиды РЗМ получают методом термического разложения гидроксидов и некоторых кислородсодержащих солей (карбонатов, оксалатов и др.). При их прокаливании образуются оксиды типа Ln_2O_3 , а соединения церия, празеодима и тербия при этом имеют высшие оксиды CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 . Диоксид церия является наиболее устойчивым соединением церия с кислородом, а из солей трехвалентного празеодима получают продукт коричнево-черного цвета, состав которого соответствует приблизительно формуле Pr_6O_{11} , но может меняться в зависимости от условий прокаливания [1].

Оксиды Ln_2O_3 цериевой подгруппы могут образовывать две кристаллические модификации: гексагональную кристаллическую решетку (А-модификацию) с пространственной группой симметрии D_{3d}^3 и кубическую решетку (С-модификацию) симметрии T_h^7 . Моноклинная решетка (В-модификация) наблюдается у оксидов самария и европия, а оксиды иттриевой подгруппы имеют кристаллическую решетку симметрии T_h^7 (С-модификацию) [1,2].

Известно, что все оксиды РЗМ гигроскопичны и многие из них поглощают углекислый газ, образуя при этом карбонаты [3]. Тем не менее, имеющиеся в литературе сведения о кинетике этих процессов, а также аналитические исследования продуктов взаимодействий разрознены и носят отрывочный характер.

В данной работе изучено взаимодействие оксидов La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , CeO_2 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 с H_2O и CO_2 воздуха методом ИК-спектроскопии поглощения, который позволяет провести анализ вещества на наличие малых (до 10^{-6} % масс.) примесей гидроксидов и карбонатов.

Для анализа брали промышленно изготовленные оксиды РЗМ следующих марок: La_2O_3 - ТУ 48-4-523-90, Nd_2O_3 - ТУ 48-4-524-90, Pr_6O_{11} - РЭТУ - 103-59-60, CeO_2 - ТУ 48-4-523-90, Sm_2O_3 - ТУ 48-4-523-90, Yb_2O_3 - ТУ 48-4-523-90, Tm_2O_3 - ТУ 48-4-524-90. Оксиды хранились на воздухе в полиэтиленовых пакетах.

Методы "мокрой" химии не позволяют провести точного количественного анализа на присутствие гидроксидов и карбонатов в оксидах РЗМ. Так, полуколичественный анализ оксида лантана показал, что в нем содержится менее 0,07 % масс. гидроксида и 2,7 % масс. карбоната лантана соответственно.

Образцы для исследования методом инфракрасной спектроскопии готовили методом прессования в таблетки с наполнителем KBr. При этом масса наполнителя составляла 600 мг, а

масса анализируемого оксида 2 мг.

ИК-спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M-80 в диапазоне от 4000 до 300 см^{-1} . Оптическая ширина щели составляла 0,5 см^{-1} .

Поскольку бромид калия является гигроскопичным материалом и в процессе приготовления таблетки с анализируемым оксидом адсорбирует влагу из атмосферы, то в камеру сравнения спектрофотометра помещали таблетку KBr, имеющую ту же массу и приготовленную аналогично, что исключало влияние наполнителя на спектральную картину.

Известно, что решеточные колебания оксидов РЗМ соединений лежат в области ниже 500 см^{-1} [2]. Полученные нами спектральные картины оксидов лантана, неодима, празеодима и самария показали наличие дополнительных интенсивных полос в областях 3400-3600 см^{-1} , 1400-1600 см^{-1} и 600-800 см^{-1} . Узкая интенсивная полоса в области 3620 см^{-1} соответствует валентному симметричному колебанию гидроксидов редкоземельных элементов [2], а полосы в области 3440 и 1650 см^{-1} относятся к валентному и деформационному колебаниям кристаллизационной воды [4]. Широкая полоса в области 1460 см^{-1} и узкая вблизи 845 см^{-1} отвечают деформационному и антисимметричному колебаниям карбоната соответственно [5]. Сравнительный анализ зарегистрированных полос с литературными данными приведен в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительный анализ зарегистрированных полос поглощения оксидов РЗМ с литературными данными, см^{-1}

La_2O_3	La_2O_3 [2]	$\text{La}(\text{OH})_3$ [2]	Nd_2O_3	Nd_2O_3 [2]	$\text{Nd}(\text{OH})_3$ [2]	Sm_2O_3	Sm_2O_3 [2]	$\text{Sm}(\text{OH})_3$ [2]	Pr_6O_{11}
3615	-	3600	3620	-	3600	3578	-	3600	3605
3445	-	3420	3445	-	-	3420	-	-	3420
1695	-	-	1625	-	-	1675	-	-	1625
1460	-	-	1485	-	-	1460	-	-	1460
845	-	-	680,660	-	675	839	-	-	655
660, 640	-	655	460	440	-	645	-	685	510
470	450	-	420	416	400	580	535,435,410	-	460
400	392	410	370	370	-	520	350	540, 420	375
360, 320	350	-	315	-	-	360	-	-	280

Спектры оксидов тулия, иттербия и диоксида церия существенно отличаются от предыдущих. В области 3400 см^{-1} и вблизи 1600 см^{-1} наблюдаются слабые, размытые полосы, отвечающие наличию малых, несущественных примесей кристаллизационной воды. Никаких полос, свидетельствующих о наличии гидроксидов и карбонатов РЗМ, не обнаружено. В области ниже 500 см^{-1} на-

блюдаются интенсивные решеточные колебания, сравнительный анализ которых с имеющимися литературными данными приведен в табл. 2.

Некоторые различия полученных нами и литературных данных в положении максимумов полос поглощения можно объяснить, во-первых, достаточно сильной их размытостью, во-вторых, различной степенью дисперсности оксидов РЗМ [6].

Таблица 2

Полосы поглощения оксидов тулия, иттербия и диоксида церия

Tm_2O_3	Tm_2O_3 [2]	Yb_2O_3	Yb_2O_3 [2]	CeO_2
3420	-	3420	-	3440
575	575	1625	-	-
485	485	660	-	1625
390	430, 410	575	575	-
345	340	490	-	640
305	305	390, 335	390, 340	430
-	-	-	-	400
-	-	-	-	355, 340
-	-	-	-	260

В результате проведенного исследования все проанализированные образцы оксидов РЗМ можно разделить на две группы: 1) оксиды цериевой

подгруппы в своем составе имеют примеси гидроксидов и карбонатов с небольшим содержанием кристаллизационной воды, 2) диоксид церия и оксиды иттриевой подгруппы не содержат гидроксидов и карбонатов, а наличие кристаллизационной воды носит несущественный характер.

Таким образом, необходимо учитывать, что при хранении оксидов редкоземельных металлов цериевой подгруппы происходит их взаимодействие с H_2O и CO_2 воздуха, в результате чего адсорбируется вода и образуются гидроксиды и карбонатсодержащие соединения. Оксиды иттриевой подгруппы и диоксид церия практически не взаимодействует с парами воды и углекислым газом в процессе хранения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 05-08-01260

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А.И.Михайличенко Е.Б.Михлин, Ю.Б.Патрикеев. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
2. Юрченко Э.Н. Колебательные спектры неорганических соединений / Э.Н.Юрченко, Г.Н.Кустова, С.С.Бацанов. Новосибирск : Наука, 1981. 142 с.
3. Серебренников В.В. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике / В.В.Серебренников, Г.М.Якунина, В.В.Козик, А.Н.Сергеев. Томск: ТГУ, 1979. 141 с.
4. Свердлов Л.М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П.Крайнов. М.: Наука, 1970. 560 с.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К.Накамото. М.: Мир, 1966. 411 с.
6. Финч А. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А.Финч, П. Гейтс. М.: Мир, 1973. 289 с.

* * * * *

INFRARED SPECTRA OF REAR-EARTH METAL OXIDES

V.A.Kochedykov, I.D.Zakiryanova, L.A.Akashev

Rear-earth metal oxides were investigated using Infrared spectroscopy. It was found that cerium oxides subgroup contain the impurities of hydroxides and carbonates with a small quality of crystalline water while these impurities in the cerium dioxide and yttrium oxide subgroup do not appear.